

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08G 18/67, 59/14, C08F 290/06, 299/06	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO00/56798</b>
		(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01567		
(22) 国際出願日 2000年3月15日(15.03.00)		
(30) 優先権データ 特願平11/74939 特願平11/96195 特願平11/187113 特願平11/254830	1999年3月19日(19.03.99) 1999年4月2日(02.04.99) 1999年7月1日(01.07.99) 1999年9月8日(08.09.99)	JP JP JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP)		松尾雄一朗(MATSUO, Yuichiro)[JP/JP] 〒330-0835 埼玉県大宮市北袋町2-336 Saitama, (JP)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森 哲(MORI, Satoshi)[JP/JP] 〒115-0042 東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽203 Tokyo, (JP) 横島 実(YOKOSHIMA, Minoru)[JP/JP] 〒302-0015 茨城県取手市井野台4-6-32 Ibaraki, (JP) 清柳典子(KIYOTANAGI, Noriko)[JP/JP] 〒115-0042 東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽201 Tokyo, (JP)		小柳敬夫(KOYANAGI, Hiroo)[JP/JP] 〒175-0092 東京都板橋区赤塚3-31-9 Tokyo, (JP) (74) 代理人 佐伯憲生(SAEKI, Norio) 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP)
		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: URETHANE OLIGOMER, RESIN COMPOSITIONS THEREOF, AND CURED ARTICLE THEREOF

(54)発明の名称 ウレタンオリゴマー、その樹脂組成物、その硬化物

## (57) Abstract

A resin and a resin composition which each can be diluted with water and gives a cured article excellent in properties (curability, adhesion, and water resistance); a resin composition which gives a cured article excellent in flexibility, soldering heat resistance, etc., can be developed with an organic solvent or a dilute alkali solution, and is suitable as a solder resist and an interlayer dielectric; a photosensitive resin composition which is suitable as an etching resist and a cover lay; and a photosensitive film comprising the photosensitive resin composition. The urethane oligomer (A) is obtained by reacting a polyol compound (a), a polybasic acid anhydride (b) having at least two anhydride groups per molecule, a polyisocyanate compound (c), and a hydroxy compound (d) having an ethylenically unsaturated group. The resin compositions comprise (1) the oligomer (A), (2) at least one resin selected among unsaturated polycarboxylic acids (B), reactive diluents (C-1) such as (meth)acrylates, nonreactive diluents (C-2) such as Carbitol acetate, and thermoplastic polymers (D), and (3) a photopolymerization initiator.

(57)要約

本発明は、水希釈可能であり、硬化物性(硬化性、密着性、耐水性)に優れる樹脂及び樹脂組成物、硬化物の可撓性や半田耐熱性等に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物及びエッチングレジストやカバーレイ用に適する感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供する。

ホリオール化合物(a),分子中に少なくとも2個の無水物基を有する多塩基酸無水物(b),ホリイソシアネート化合物(c),エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物(d)を反応させて得られるウレタンオリコマー(A),及び,(1)該オリコマー(A),(2)不飽和基含有ホリカルボン酸(B),(メタ)アクリレート類などの反応性希釈剤(C-1),カルビトールアセテート等の非反応性希釈剤(C-2)及び熱可塑性重合体(D)から選ばれる1種又は2種以上の樹脂,及び(3)光重合開始剤を含有する樹脂組成物および感光性フィルム。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
C1 コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

## ウレタンオリゴマー、その樹脂組成物、その硬化物

## 技術分野

本発明は活性エネルギー線で硬化する水溶性樹脂及び樹脂組成物、その硬化物に関し、コーティング剤、印刷インキ、フォトレジスト、接着剤並びに製版材等に応用可能である。

## 背景技術

省エネルギーやVOC対策を達成するため、紫外線等を用いる活性エネルギー線硬化技術は広く応用されている。近年、さらに、水溶化によるVOC対策の要望が高まり、それに適合する水溶性樹脂の開発が望まれている。

また、プリント配線板の製造には、液状又はフィルム状の感光性樹脂組成物が用いられている。例えば、銅張積層板の銅箔をエッチングするレジストとして、配線の形成されたプリント配線板には、はんだ付け位置の限定及び配線の保護等に用いられている。プリント配線板には、カメラ等の小型機器に折り曲げて組み込めることが可能なフィルム状のものがあり、これはFPC (flexible printed circuit board) と呼ばれている。このFPCにも、はんだ付け位置の限定及び配線の保護のためにレジストが必要であり、それはカバーレイ又はカバーコートと呼ばれている。カバーレイは、接着剤層を有するポリイミドやポリエステルを所定の型に打ち抜いた後、FPC上に熱圧着等で形成され、また、カバーコートは、熱硬化や光硬化性のインクを印刷、硬化させて形成される。

FPCのはんだ付け位置の限定及び配線の保護の目的に用いられるこれらのレジストには、可撓性が特に重要な特性となり、そのため可撓性に優れるポリイミドカバーレイが多く用いられている。しかし、このカバーレイは、型抜きのため

高価な金型が必要であり、また、型抜きフィルムの人手による張り合わせ、接着剤のはみ出し等のため、歩留まりが低く製造コストが高くなり、FPCの市場拡大の障害となっており、更に、近年の高密度化に対応することが困難となっている。

そこで、写真現像法（イメージ露光に続く現像により画像を形成する方法）で、寸法精度、解像性に優れた高精度、高信頼性のカバーレイを形成する感光性樹脂組成物、特に感光性フィルムの出現が望まれてきた。この目的のために、ソルダマスク形成用感光性樹脂組成物を用いることが試みられた。例えば、アクリル系ポリマー及び光重合性モノマーを主成分とする感光性樹脂組成物（特開昭53-56018号公報、特開昭54-1018号公報等）耐熱性の良好な感光性樹脂組成物として、主鎖にカルコン基を有する感光性エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化材を主成分とする組成物（特開昭54-82073号公報、特開昭58-62636号公報等）、エポキシ基を含有するノボラック型エポキシアクリレート及び光重合開始剤を主成分とする組成物（特開昭61-272号公報等）、安全性及び経済性に優れたアルカリ水溶液で現像可能なソルダマスク形成用感光性樹脂組成物としては、カルボキシル基含有ポリマー、单量体、光重合開始剤及び熱硬化性樹脂を主成分とする組成物（特開昭48-73148号公報、特開昭57-178237号公報、特開昭58-42040号公報、特開昭59-151152号公報等）などが挙げられるが、いずれも可撓性が不充分であった。

本発明は上記問題点を解決したものであり、水溶化が可能な、活性エネルギー線で硬化する樹脂及び樹脂組成物提供するものである。すなわち、本発明の樹脂及び樹脂組成物は、水で希釈した又は分散した樹脂及び樹脂組成物として使用したり、塗工や照射装置の水洗浄を容易にしたり、水又はアルカリ水溶液の現像によるフォトトレジストとしての応用が可能となる。

また本発明は、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物、感光性フィルム及びその硬化物に関し、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性（屈曲性）、半田耐熱性、耐薬品

性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物、これを用いた感光性フィルム及びその硬化物に関する。

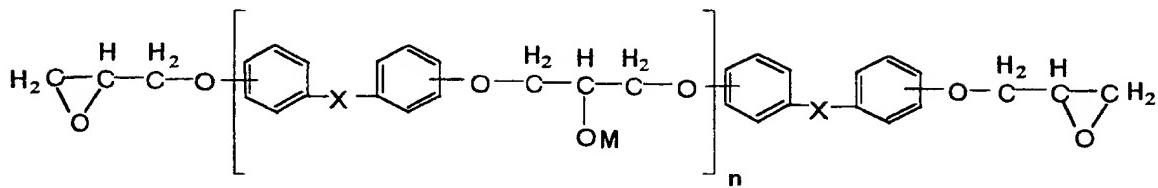
また、フォトレジストへの応用としては、今日のプリント回路の高密度化に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、作業性が良好で、露光及び有機溶剤、水又は希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤、水又はアルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物、これを用いた感光性フィルム及びその硬化物を提供することにある。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、

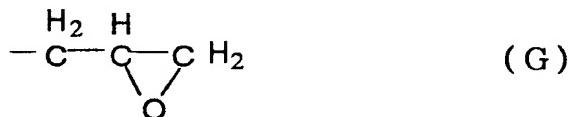
- (1) ポリオール化合物 (a) と分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b-1) とポリイソシアネート化合物 (c) とエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物 (d) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (A) またはその塩、
- (2) 上記 1 に記載の、分子中に少なくとも 2 個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) の酸価が 200 ~ 1500 mg KOH / g である上記 1 に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩、
- (3) 重量平均分子量が、1,000 ~ 100,000 である上記 1 又は 2 に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩、
- (4) 酸価が 1 ~ 200 mg KOH / g である上記 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩、
- (5) 上記 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー (A) 及び 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (e) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) と多塩基酸無水物 (b-2) との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (B) を含有する樹脂組成物、

(6) 1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(e)が式(1)



(1)

(式(1)中、Xは $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示し、



但し、nが1の場合Mは式(G)を示し、nが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式(G)を示し残りは水素原子を示す)  
である上記5に記載の樹脂組成物、

(7) 上記1ないし4のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー(A)及び熱可塑性重合体(D)を含有する樹脂組成物、

(8) 希釈剤(C)を含有する上記5又は6に記載の樹脂組成物、

(9) 希釈剤(C)が反応性希釈剤(C-1)である上記7又は8に記載の樹脂組成物、

(10) 光重合開始剤(E)を含有する上記5ないし9のいずれか一項に記載の樹脂組成物、

(11) 上記1ないし4のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー(A)、熱可塑性重合体(D)及び光重合開始剤(E)を含有する樹脂組成物、

(12) 熱可塑性重合体(D)がカルボキシル基を有する重合体である上記11に記載の樹脂組成物

(13) 熱硬化成分 (F) を含有する上記 1 ないし 10 のいずれか一項に記載の樹脂組成物

(14) プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である上記 5 ないし 13 のいずれか一項に記載の樹脂組成物、

(15) 支持体フィルム上に上記 10 ないし 14 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム、

(16) プリント配線板用の上記 15 に記載の感光性フィルム、

(17) 上記 5 ないし 16 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物、

(18) 上記 17 に記載の硬化物の層を有する物品、

(19) プリント配線板である上記 18 に記載の物品、

(20) (1) ウレタンオリゴマー (A) またはその塩、(2) 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (B) 及び熱可塑性重合体 (D) の少なくともいずれか一方及び (3) 光重合開始剤 (E) を含む主剤樹脂組成物、及び熱硬化成分 (F) を含有する硬化剤組成物をセットにした二液型樹脂組成物セット。

に関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のウレタンオリゴマー (A) は、ポリオール化合物 (a) と分子中に少なくとも 2 個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (b-1) とポリイソシアネート化合物 (c) を反応させて得られるカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーにエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物 (d) を反応させて得られる。ウレタンオリゴマー (A) の分子量は、1000～100,000 が好ましく、酸価は 1～200 mg KOH/g が好ましい。

原料として使用するポリオール化合物 (a) としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノーリックポリオール及び／又は難燃ポリオール等が挙げられる。

該ポリオール化合物 (a) におけるアルキルポリオールとしては、通常 2～6

程度のヒドロキシ基で置換された炭素数1～10程度の脂肪族炭化水素が使用され、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール等が挙げられる。

該ポリオール化合物(a)におけるポリエステルポリオールとしては、例えば縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしては、例えば上記のアルキルポリオール、好ましくはジオール化合物と有機多塩基酸との縮合反応によって得られる分子量100～100,000程度ポリエステルポリオール好ましい。縮合に使用されるジオール化合物としては、炭素数1～20、好ましくは2～10程度の脂肪族グリコールまたはそれらがエーテル結合したポリアルキレングリコールなどが挙げられ、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリC1～C4アルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール等があげられる。また縮合に使用される有機多塩基酸としては2～4個程度のカルボキシル基で置換された炭素数1～30、好ましくは2～20の脂肪族又は芳香族カルボン酸が挙げられ、具体的にはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等が挙げられる。

該ポリオール化合物(a)における付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

該ポリオール化合物(a)におけるポリエーテルポリオールとしては、例えばPEG(ポリエチレングリコール)系、PPG(ポリプロピレングリコール)系、PTG(ポリテトラメチレングリコール)系ポリオール等の炭素数2ないし4のアルキル基を有するポリアルキレンポリオールが挙げられる。PEG系ポリオー

ルは、例えば金属ナトリウム、無水水酸化カリウム等を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたポリエチレングリコール等で、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、前記活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたポリプロピレングリコール等で、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成されるポリテトラメチレングリコール等、分子量は100～100,000が好ましい。その他のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

該ポリオール化合物(a)における他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

上記ポリオールのうち、好ましいものとしては炭素数2ないし4のアルキレングリコール、より好ましくはエチレングリコール、またはポリ(炭素数2ないし4)アルキレングリコール、より好ましくはポリテトラメチレングリコールが好ましく。これらのポリオールの水酸基価は、20ないし200mgKOH/gが好ましく、より好ましくは50ないし150mgKOH/gである。分子量は300ないし5000程度が好ましく、400ないし2000程度がより好ましい。

少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(b-1)としては、酸価が200～1500mgKOH/gが好ましく、500～1300mgKOH/gがより好ましい。このような酸無水物としては4以上のカルボキシル基を有する炭素数4ないし30の脂肪族カルボン酸無水物または4以上のカルボキシル

基を有するベンゼン環を 1 ないし 3 個有する芳香族カルボン酸等が挙げられ、ベンゼン環を 2 以上有する場合にはそれらは縮合環であってもよく、また架橋基を介し、または介さずに結合していてもよい。架橋基としては酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基等が挙げられる。例えば無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられ、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

ポリイソシアネート化合物 (c) としては、炭素数 3 ないし 15 の脂肪族または炭素数 6 ないし 15 の芳香族ジまたはトリイソシアネートが好ましく、2, 4- 及び / 又は 2, 6- トリアジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 、ポリメリック MDI 、 1, 5- ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、 1, 6- ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI) 、水添 XDI 、水添 MDI 、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス (イソシアネートフェニル) チオフォスフェート等が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートは分岐しても良く、また、カルボキシル基などの置換基を有していてもよい。また芳香族イソシアネートの場合、ベンゼン環を 2 以上有する場合は、上記多塩基酸無水物 (b-1) の項で述べたと同様に、それらは縮合環であっても、また架橋基を介さずまたは架橋基を介して結合していてもよい。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。これらの中で、カルボキシル基置換を有してもよい炭素数 5 ~ 9 の脂肪族ジイソシアネート及び低級アルキル置換フェニルジイソシアネートが好ましく、1 ~ 2 個のメチル置換フェニルジイソシアネートはより好ましい。

なお、本発明において、「低級アルキル」等に使用される「低級」は、炭素数 1 ~ 6 、好ましくは 1 ~ 4 、更に好ましくは 1 ~ 3 を意味する。

エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）としては、アクリレート基含有ヒドロキシ化合物が好ましい。アクリレート基含有ヒドロキシ化合物としては1～3個のヒドロキシ基を有する炭素数1～30、好ましくは2～6のアルキルモノまたはポリ（メタ）アクリレートが好ましく、特にモノヒドロキシ低級アルキルアクリレートが好ましい。

本発明で使用できるアクリレート基含有ヒドロキシ化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシドールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジアクリレート等の挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。なお、本発明において「（メタ）アクリレート」の用語はアクリレート及びメタアクリレートのいずれでもよいことを意味する。

本発明のウレタンオリゴマー（A）は、例えば以下の様にして調製することができる。

まず、ポリオール化合物（a）と該多塩基酸無水物（b-1）を反応させ、カルボキシル基を少なくとも2つ含有する末端アルコール化合物（以下カルボキシル基含有末端アルコール化合物という）を調製し、次いでポリイソシアネート化合物（c）を反応させ、カルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーをうる。得られた該ウレタンプレポリマーにエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）を反応させることにより、本発明のウレタンオリゴマー（A）を得ることができる。

このポリオール化合物（a）と該多塩基酸無水物（b-1）の反応（エステル化反応）においては、ポリオール化合物（a）の水酸基1当量に対して、該多塩基酸無水物（b-1）の酸無水物当量が0.5～0.99当量となる割合で反応させるのが好ましい。このエステル化反応は公知の方法で行うことができ、エステル化反応の反応温度は60～150°C、反応時間は1～10時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン化合物を0.1～5%添加して

もよい。

次のカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーをうる反応においては、前記で得られたカルボキシル基含有末端アルコール化合物の水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が1.1～2.1当量となる割合で反応させるのが好ましい。このプレポリマー化反応の反応温度は、通常、常温～100°C、好ましくは50～90°Cである。

次の本発明のウレタンオリゴマー（A）を得る反応においては、上記で得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーとエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）とを、該プレポリマーのイソシアネート基1当量に対して、エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）（好ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート）の水酸基が0.9～1.5当量となる割合で、反応させるのが好ましい。特に好ましい割合は1.0～1.1当量である。

このウレタンオリゴマー（A）を得る最終工程における、反応温度は、通常、常温～100°C、好ましくは50～90°Cである。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50～2000 ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒、好ましくはジブチルスズラウレートを添加することができる

反応時又は反応後に希釈剤（C）として、後記する反応性希釈剤（C-1）又は／及び非反応性希釈剤（C-2）を使用しても良い。

上記の非反応性希釈剤（C-2）としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1，4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノール

などの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類を挙げることができ、これらは1種又は2種以上使用してもよい。

このようにして得られたウレタンオリゴマー（A）のカルボキシル基を塩基性化合物で中和して、ウレタンオリゴマー（A）の塩（この塩を「水溶性ウレタンオリゴマー（A'）」という）とすることができる。

このウレタンオリゴマー（A）の塩を作るために使用する、塩基性化合物としては、例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルメタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これら塩基性化合物は単独又は2種以上を混合して使用することができる。この中和化は、これら塩基性化合物の水溶液を、ウレタンオリゴマー（A）に、攪拌下に滴下するのが好ましい。

本発明の樹脂組成物で用いる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（B）は1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（e）とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（f）と多塩基酸無水物（b-2）との反応生成物である。

この不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（B）の製造に使用する上記1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（e）としては、例えば上記一般式（1）で示されるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3，4

—エポキシー 6—メチルシクロヘキシルメチル—3, 4—エポキシー 6—メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4—エポキシシクロヘキシルメチル—3, 4—エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1—エポキシエチル—3, 4—エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、一般式（1）で示されるエポキシ樹脂が好ましい。なお、一般式（1）におけるnはエポキシ当量から計算され、通常1～20程度であり、好ましくは1～15程度である。

一般式（1）で示されるエポキシ樹脂（e）は、一般式（1）において、Mが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されており、例えばエピコートシリーズ（商品名：エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ（株）製）、エピクロンシリーズ（商品名：エピクロンN-3050、N-7050：大日本インキ化学工業（株）製）、DERシリーズ（商品名：DER-642U、DER-673MF：ダウケミカル（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDFシリーズ（商品名：YDF-2004、2007：東都化成（株）製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸基1当量に対して1.5当量を超えると增量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。なお、アルコール性水酸基の定量は常法によって行えばよく、例えば滴定法又はIR法で行うことができるが、通常はエポキシ当量から計算する。

この反応を行う際に、通常アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式(2)で表される化合物のエポキシ化したいアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。式(2)で表される化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合は過剰に使用しても構わないと、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にある。

反応温度は、30～100°Cが好ましい。反応温度が30°C未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100°Cを超えると副反応が多く起こり好ましくない。反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、必要に応じて、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(B)の製造に使用するエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

前記不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(B)を製造するには、まず、エポキシ樹脂(e)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)を反応させ、エポキシ(メタ)アクリレート化合物を得、次いで、得られたエポキシ(メタ)アクリレート化合物に多塩基酸無水物(b-2)を反応させるのが好ましい。

最初のエポキシ樹脂(e)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)の反応においては、エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して(f)成分のカルボキシル基の量が0.3～1.2当量となる割合で反応させるのが好ましく、特に好ましい割合は、0.9～1.05当量である。

反応時又は反応後に、後記する反応性希釈剤(C-1)又は/及び非反応性希釈剤(C-2)を添加、使用してもよい。

非反応性希釈剤(C-2)として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど

のケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類が挙げられる。これらは1種又は2種以上併用してもよい。

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。

反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、60～150°C、特に好ましくは80～120°Cである。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

次いで、上記で得られたエポキシ（メタ）アクリレート化合物に多塩基酸無水物（b-2）を反応させることにより、前記不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（B）が得られる。

この反応に使用する多塩基酸無水物（b-2）としては、前記の少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（b-1）の項で記載したものを使用することもできるが、通常酸無水物基を1個有する多塩基酸無水物が好ましい。該多塩基酸無水物としてはカルボキシル基2個を置換した炭素数1～20好ましくは2～7の脂肪族炭化水素（飽和、不飽和、環状いずれでもよい）の酸無水物又は炭素数6～10の芳香族ジカルボン酸の酸無水物等が好ましく、炭素数2～4の脂肪族炭化水素の酸無水物がより好ましい。

好ましい多塩基酸無水物（b-2）としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル

酸、3-メチル-2-トライドロ無水フタル酸、4-メチル-2-キサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05～1.00当量反応させる。反応温度は、60～150°C、特に好ましくは80～100°Cである。

次に、本発明の樹脂組成物で用いる熱可塑性重合体(D)について説明する。該熱可塑性重合体(D)としては、例えば(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン等を使用することができる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート又はジメチルアミノエチルアクリレート等のモノ又はジ低級アルキルアミノ基又はヒドロキシ基等の置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン又はビニルトルエン等の低級アルキル置換基を有してもよいステレン化合物、N-ビニルピロドン、アクリルアミド又は(メタ)アクリロニトリル等の单量体の重合体若しくは共重合体、ステレン/マイレン酸共重合体のハーフエステル等が挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。これら熱可塑性重合体(D)には、カルボキシル基を有する重合体とカルボキシル基を有しない重合体があるが、カルボキシル基を有する重合体が好ましく、(メタ)アクリル酸及びヒドロキシ基等の置換基を有してもよい炭素数1～8の(メタ)アクリレートとの共重合体がより好ましい。

(D)成分(熱可塑性重合体)の重量平均分子量は、10,000～300,000とすることが好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では、フィルム性が低下する傾向があり、300,000を超えると、現像性が低下する傾向がある。また、(D)成分のカルボキシル基含有率は、0でもよいが50モ

ル%以下であることが好ましい。好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは10モル%以上であり、場合により15モル%以上である。また、この含有率が50モル%を超えると、パターン形成が困難となる傾向があるので、好ましくは45モル%以下、より好ましくは35モル%以下、更に好ましくは25モル%以下である。カルボキシル基の含有率は、カルボキシル基を有するモノマーの使用割合で通常決まるが、不明の時はカルボキシル基を、常法により、例えば滴定法又はIR法により、定量することもできる。

また、この(D)成分は、アルカリ水溶液に可溶又は膨潤可能であることが好ましい。

本発明で用いる反応性希釈剤(C-1)として、ビニルを有する炭素数2~6の脂肪族アミド類又は各種(メタ)アクリレート類等が挙げられる。これら希釈剤は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

ビニルを有する炭素数2~6の脂肪族アミド類としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプルラクトン等の5~8員環のN-ビニル環状アミド又はアクリオイルモルホリンなどの、窒素原子含有4~6員複素環化合物と(メタ)アクリル酸との縮合による(メタ)アクリルアミド等があげられ、アクリオイルモルホリンが好ましい。

反応性希釈剤(C-1)として使用される各種(メタ)アクリレート類は单官能(メタ)アクリレート類と多官能(メタ)アクリレート類に大別される。

反応性希釈剤(C-1)として使用される单官能(メタ)アクリレート類はアクリレート基を1個有する化合物で、好ましくは置換基を有してもよい(メタ)アクリル酸と置換基を有してもよい炭素数1~10の脂肪族アルコールとのモノエステルの形をしたものが挙げられる。例えばフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレ

ート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレートと多価カルボン酸化合物の酸無水物とを反応させたハーフエステル類があげられる。ハーフエステルの製造に使用される水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、前記エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）の項で記載したアクリレート類が使用でき、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等があげられる。ハーフエステルの製造に使用される多価カルボン酸化合物の酸無水物としては、前記多塩基酸無水物（b-2）の項で記載した多塩基酸無水物を使用することができ、好ましいものとしては例えば無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。

また、反応性希釈剤（C-1）として使用される多官能アクリレート類はアクリレート基を2個またはそれ以上有する化合物で、例えばエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペニタニルジ（メタ）アクリレート、ヒドリキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、カプルラクトン変性ヒドリキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオベンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレ

ート、モノ又はポリグリシジル化合物と（メタ）アクリル酸の反応物であるエボキシ（メタ）アクリレート等があげられる。モノ又はポリグリシジル化合物としては、例えばブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等があげられる。

好ましいものとしては、ヒドロキシ基を2～4個有する炭素数3～10の脂肪族ポリアルコールポリ（メタ）アクリレート、炭素数2～10のグリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート、ポリ低級アルキレングリコールジアクリレート等が挙げられ、ポリエチレングリコールジアクリレート、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート又はトリメチロールプロバントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールと $\epsilon$ -カプロラクトンの反応物のポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物では、その他の（メタ）アクリレート類として、ポリエステル（メタ）アクリレートやポリブタジエン（メタ）アクリレートを使用しても良い。該ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、上記のポリオール化合物（a）の項で記載したポリオール化合物と（メタ）アクリル酸の縮合物が挙げられる。また、該ポリブタジエン（メタ）アクリレートとしては、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と（メタ）アクリル酸の縮合物や、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と上記のポリイソシアネート化合物を反応させ、さらに上記のエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物（d）と同様のエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物とを反応させた化合物が挙げられる。

本発明で用いる光重合開始剤（E）としては、例えばベンゾイン、ベンゾイン

メチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントキン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4-ビスマチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

本発明で用いる熱硬化成分(F)により、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができます。熱硬化成分(F)としては、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(B)、ウレタンオリゴマー(A)及び熱可塑性重合体(D)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではない。それらの官能基としては、例えばエポキシ基、メラミン性アミノ基、ウレア基、オキサゾリン基、フェノール性ヒドロキシ基等が挙げられる。

該熱硬化成分(F)としては例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスマチルA型エポキシ樹脂、ビスマチル

ルF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシー-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシー-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなどの单量体の重合した脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの单量体の重合した複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50°C以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

熱硬化成分（F）として使用されるメラミン化合物としては、メラミン、ヘキサメトキシメラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

熱硬化成分（F）として使用されるオキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

これらの熱硬化成分（F）の中でも特に（A）、（B）及び（D）成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

上記熱硬化成分（F）の使用量の好適な範囲は、通常、前記（A）、（B）及び（D）成分中のカルボキシル基1個当たり、該熱硬化成分（F）の官能基が0.

2～3．0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1．0～1．5当量となる割合が好ましい。

また、上記熱硬化成分(F)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)、(B)及び(D)成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2，4-ジアミノトリアジン、2，4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2，4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；ジアンジアミド、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、ビリジン、m-アミノフェノール等のアミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

なお、前記のような(F)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、(A)～(E)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(F)成分を主体とした硬化剤組成物の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。二液型にする場合、(F)成分を含む硬化剤組成物は液状が好ましく、(F)成分は必要に応じて、前記非反応性希釈剤(C-2)で希釈されていてもよく、特に(F)成分が固体である場合には、液状に希釈されているのが好ましい。その場合非反応性希釈剤(C-2)の量は(F)成分を含む硬化剤組成物全量に対して、0～50%程度、より好ましくは0～40%程度であり、残部が(F)成分である。

さらに、本発明の樹脂組成物に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、

タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、エアロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの顔料や染料、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤、カップリング剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤、ワックス類、などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

本発明では、上記（A）～（F）成分を任意の割合で組み合わせて使用できるが、好ましい組み合わせとしては第1に

ウレタンオリゴマー（A）及び／又は水溶性ウレタンオリゴマー（A'）、反応性希釈剤（C-1）、及び光重合開始剤（E）の組み合わせ、

第2に、

ウレタンオリゴマー（A）、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（B）、希釈剤（C）、光重合開始剤（E）及び熱硬化成分（F）の組み合わせ、

第3に、

ウレタンオリゴマー（A）、希釈剤（C）、光重合開始剤（E）及び熱硬化成分（F）の組み合わせ、

第4に、

ウレタンオリゴマー（A）、希釈剤（C）、熱可塑性重合体（D）、光重合開始剤（E）及び熱硬化成分（F）

の組み合わせを代表的なものとして挙げることができる。

第1の組み合わせの各成分の好ましい使用割合は組成物の全量に対して、

(1) ウレタンオリゴマー（A）及び／又は水溶性ウレタンオリゴマー（A'）は10質量%（以下特に断らない限り同じ）以上、より好ましくは30%以上、更に好ましくは50%以上であり、かつ97%以下、より好ましくは90%以下、

(2) 反応性希釈剤（C-1）は3%以上、より好ましくは6%以上、更に好ましくは10%以上であり、かつ85%以下、より好ましくは60%以下、更に好ましくは50%以下、及び

(3) 光重合開始剤 (E) は 0.1 %以上、より好ましくは 0.2 %以上であり、かつ 1.5 %以下、より好ましくは 5 %以下である。

第 2 の組み合わせの各成分の使用割合は、(A) 成分及び (B) 成分は組成物の全量に対して、

(1) (A) 成分及び (B) 成分の合計で、10 %以上、好ましくは 20 %以上、更に好ましくは 30 %以上で、かつ 90 %以下、より好ましくは 80 %以下、更に好ましくは 70 %以下であり、また (A) と (B) の使用割合は、

(A) : (B) = 1 ~ 99 : 99 ~ 1、好ましくは (A) : (B) = 5 ~ 70 : 95 ~ 30 であり、また、

(C) 成分は (A) 成分及び (B) 成分の合計 100 部（質量：以下特に断らない限り同じ）に対して 3 部以上、好ましくは 5 部以上、更に好ましくは 8 部以上で、かつ 300 部以下、より好ましくは 100 部以下、更に好ましくは 40 部以下、

(E) 成分は (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の合計 100 部に対して 0.5 部以上、好ましくは 2 部以上、更に好ましくは 4 部以上で、かつ 20 部以下、より好ましくは 15 部以下、更に好ましくは 10 部以下、

(F) 成分は (A) 成分及び (B) 成分中のカルボキシル基 1 個当たり、(F) 成分の官能基が 0.2 ~ 3.0 等量となる割合である。

第 3 の組み合わせの各成分の使用割合は、(A) 成分及び (C) 成分はそれぞれ組成物の全量に対して、

(1) ウレタンオリゴマー (A) は 10 %以上、より好ましくは 20 %以上、更に好ましくは 30 %以上であり、かつ 90 %以下、より好ましくは 80 %以下、更に好ましくは 70 %以下、

(2) 希釀剤 (C) は 2 %以上、より好ましくは 3 %以上、更に好ましくは 5 %以上であり、かつ 60 %以下、より好ましくは 50 %以下、更に好ましくは 15 %以下であり、また、

(3) 光重合開始剤 (E) は (A) 成分及び (C) 成分の合計 100 部に対して 0.5 部以上、好ましくは 2 部以上、更に好ましくは 4 部以上で、かつ 20 部以

下、より好ましくは 15 部以下、

(F) 成分は (A) 成分中のカルボキシル基 1 個当たり、(F) 成分の官能基が 0.2 ~ 3.0 等量となる割合、  
である。

第 4 の組み合わせの各成分の使用割合は、(A) 成分及び (D) 成分はそれぞれ組成物の全量に対して、

(1) ウレタンオリゴマー (A) は 10 % 以上、より好ましくは 20 % 以上であり、かつ 90 % 以下、より好ましくは 80 % 以下、更に好ましくは 70 % 以下、

(2) 熱可塑性重合体 (D) は 5 % 以上、より好ましくは 10 % 以上、更に好ましくは 20 % 以上であり、かつ 75 % 以下、より好ましくは 70 % 以下であり、また、

(3) 光重合開始剤 (E) は (A) 成分及び (D) 成分の合計 100 部に対して 1 部以上、好ましくは 2 部以上、更に好ましくは 4 部以上で、かつ 20 部以下、より好ましくは 15 部以下、

(F) 成分は、プリント配線板用のエッチングレジストとして使用する場合使用しないのが好ましく、プリント配線板用のソルダーレジストとして使用する場合

(A) 成分及び (D) 成分中のカルボキシル基 1 個当たり、(F) 成分の官能基が 0.2 ~ 3.0 等量となる割合である。

なお、上記において、(A) 成分、(B) 成分及び (D) 成分中のカルボキシル基の定量は、常法により、例えば滴定法又は IR 法等により行えばよい。

本発明の感光性樹脂組成物の製造法としては、上記 (A) ~ (F) 成分及び前記の各種添加剤等を溶解、混合、混練することによって樹脂組成物を調製することができる。

また、本発明の感光性フィルムは、支持体フィルム上に、前記本発明の感光性樹脂組成物の層（感光層）を積層することにより製造することができる。その製造法は、調製された樹脂組成物を、前記支持フィルムの重合体フィルム上に、均

一に塗布した後、加熱及び／又は熱風吹き付けより溶剤を除去し、乾燥皮膜とする。乾燥皮膜の厚さは、特に制限はなく、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

支持体としては、重合体フィルム、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが挙げられ、中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これら重合体フィルムは、後に感光層から除去しなくてはならないため、除去不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であってはならない。また、これら重合体フィルムの厚さは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。これらの重合体フィルムは、一つの感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層することができる。保護フィルムとしては、例えばポリエステルなどのプラスチックフィルムを挙げができる。

このようにして得られた感光層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性フィルムは、そのままで又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻き取って貯蔵することができる。

本発明の樹脂組成物は、前述のようにコーティング剤、印刷インキ、接着剤並びに製版材等用樹脂組成物として用いることができ、又、マイクロゲルやエマルジョンとしても使用できる。これらは、コンマコート、ドクターブレード、スクリーン印刷、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、各種基材（例えば紙、プラスチック、金属、木材等）上に塗布され、活性エネルギー線を照射し硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられ、紫外線を照射する場合その照射量は $10 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 、電子線を照射する場合その照射量は $0.1 \sim 100 \text{ Mrad}$ が好ましい。

本発明の樹脂組成物および感光性フィルムは、液状で電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用

である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物または感光性フィルムを硬化させて得られる。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物または感光性フィルムの硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は $1\sim 200\mu\text{m}$ 程度で、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板上に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により $5\sim 160\mu\text{m}$ の膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を $60\sim 110^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成する。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を $10\sim 2000\text{mJ/cm}^2$ 程度の強さで照射し、潜像を形成する。

次いで、未露光の未硬化部分を、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液等の現像液を用

いて、例えばスプレー、搖動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。

その後、必要に応じてさらに、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプ、レーザー光線を用いて紫外線を照射し後硬化しても良く、次いで100～200°C、好ましくは140～180°Cの温度で加熱処理することにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

本発明の感光性フィルムを用いて、フォトレジスト画像を製造する方法としては、前記保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層することができる。この時、減圧下で積層することが好ましい。積層される表面としては、特に制限はなく、エッティング等により配線の形成されるFPCであることが好ましい。感光層の加熱温度としては、特に制限はなく、90～130°Cとすることが好ましい。また、圧着圧力としては、特に制限はなく、減圧下で行われることが好ましい。

このようにして積層が完了した感光層に、上記に示したように、露光、現像、必要に応じて光硬化、熱硬化を行い、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

## 実施例

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「質量部」を示す。

### ウレタン(メタ)アクリレート(A)の合成例

#### 合成例 1

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリテトラメチレングリコール（水酸基価；129mg KOH/g、分子量；870）1740g、無水ピロメリット酸（酸価；1011mg KOH/g）218.8g、トリエチルアミン6gを仕込み、85°Cで10時間反応し、水酸基価；57mg KOH/g、酸価；57mg KOH/gの、カルボキシル基含有末端アルコール化合物を得た。次いで、トリレンジイソシアネート（2,4-及び2,6-の混合物：以下同じ）348.4gを仕込み、イソシアネート基濃度が1.82%になるまで、85°Cで約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2g、メトキシフェノール1.3gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、重量平均分子量が約6000(GPC法による)で酸価が44mg KOH/gのウレタンオリゴマー(A-1)を得た。

### 合成例2

合成例1のポリテトラメチレングリコール2160g、無水ピロメリット酸436.2g、トリエチルアミン6g、トリレンジイソシアネート348.4g、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2g、メトキシフェノール1.3gとし、同様の操作で、重量平均分子量が約7500(GPC法による)で酸価が70mg KOH/gのウレタンアクリレート(A-2)を得た。

### 合成例3

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価；112.2mg KOH/g、分子量；1000）1000g、エチレングリコール124g、無水ピロメリット酸（酸価；1011mg KOH/g）437.6g、トリエチルアミン10g及びカルビトールアセテート489gを仕込み、85°Cで10時間反応し、分子中に平均4個のカルボキシル基を有する末端アルコール化合物のカルビトールアセート混合物（固形分の水酸基価；71.4mg KOH/g、酸価；142.8mg KOH/g）を得た。次いで、トリレンジイソシアネート261gを仕込み、イソシアネート基濃度が2.29%になるまで、85°Cで約15時間反応させた。

次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート122g、p-メトキシフェノール1.2gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了しウレタンオリゴマーのカルビトールアセテート20%希釀品(A-3)を得た。固体分酸価は、115.2mgKOH/gであった。

#### ウレタン(メタ)アクリレート(A')の合成例

##### 合成例4

合成例1で得たウレタンオリゴマー(A-1)100gに6%トリエチルアミン水溶液150gを攪拌しながら滴下し、重量平均分子量が約6200(GPC法による)の水溶性ウレタンオリゴマー(A'-1)を得た。

##### 合成例5

合成例2で得たウレタンオリゴマー(A-2)100gに6%トリエチルアミン水溶液210gを攪拌しながら滴下し、重量平均分子量が約7800(GPC法による)の水溶性ウレタンオリゴマー(A'-2)を得た。

#### 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(B)の合成例

##### 合成例6

前記、式(1)においてXが-CH<sub>2</sub>-、平均の重合度nが6.2であるビスフェノールF型エポキシ化合物(エポキシ当量950g/eq、軟化点85°C)380部とエピクロルヒドリン925部をジメチルスルホキシド462.5部に溶解させた後、攪拌下で70°Cで98.5%NaOH 60.9部(1.5モル)を100分かけて添加した。添加後さらに70°Cで3時間反応を行った。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケ

トン 750 部に溶解させ、更に 30% NaOH 10 部を加え、70°Cで 1 時間反応させた。反応終了後、水 200 部で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 310 g / eq、軟化点 69°C のエポキシ樹脂 (a) を得た。得られたエポキシ樹脂 (a) は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノール F 型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基 6.2 個のうち約 5 個がエポキシ化されたものであった。このエポキシ樹脂 (a) 310 部及びカルビトールアセテート 251 部を仕込み、90°C に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を 60°C まで冷却し、アクリル酸 60 部、ダイマー酸 (酸価 (mg KOH/g) = 196) 97 部、メチルハイドロキノン 0.8 部、トリフェニルホスфин 2.5 部を加え、80°C で加温溶解し、98°C で 35 時間反応させ、酸価が 0.5 mg KOH/g、固体分が 65% であるエポキシアクリレートを得た。

次いで、このエポキシアクリレート 718.5 部、無水コハク酸 100 部、カルビトールアセテート 54 部を仕込み、90°C で 6 時間反応し、固体分酸価が 9.9 mg KOH/g、固体分が 65% である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (B-1) を得た。

#### 熱可塑性重合体 (D) の合成例

##### 合成例 7

メチルセロソルブ／トルエン＝重量比で 3/2 溶液の 121.5 g をフラスコに入れておき、85°C に昇温し 1 時間放置した。次に、メタクリル酸 13.5 g、メタクリル酸メチル 46.8 g、アクリル酸エチル 38.2 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.2 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 1.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.17 g、メチルセルソルブ 18.7 g 及びトルエン 12.5 g の溶解液を 4 時間で滴下反応させた。その後メチルセロソルブ 7.1 g を加え 2 時間保温し、メタクリル酸 0.6 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.54 g、メチルセロソルブ 2.9 g 及びトルエン 1.9 g の溶解液を添加し更に 2 時間保温した。その後、アゾビスイソブチロニトリル 0.024 g をメチルセ

ロソルブ 1. 2 g に溶解した溶液を添加して 5 時間保温後、ハイドロキノン 0.01 g を加え冷却し、平均分子量 84000、不揮発分 38.5 重量% の固体分酸価 (mg KOH/g) 85 のカルボキシル基を有する熱可塑性重合体 (D-1)を得た。

#### 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1

表 1 に示す組成にしたがって樹脂組成物を調製し、樹脂組成物の水溶性を評価した。得られた樹脂組成物をガイドを用いて 188 μm 易接着処理 PET フィルム上の全面に膜厚 10 μm で塗布し、200 mJ/cm<sup>2</sup> 照射し硬化膜を得た。得られた硬化膜の硬化性、密着性、鉛筆硬度、耐水性を評価し、表 1 に示した。

(1) 硬化性：触指によりべたつきを評価した。

- ：べたつきがない
- △：少しひどくべたつく
- ×：ひどくべたつく

(2) 密着性：JIS K 5400 に準じて、試験片に 1 mm のごばん目を 100 ケ作りセロテープによりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

- ：100/100 で剥れのないもの。
- △：50/100 ~ 90/100。
- ×：0/100 ~ 50/100。

(3) 鉛筆硬度：JIS K 5400 に準じて評価を行った。

(4) 耐水性：試験片を水に室温で 24 期間浸漬し、外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

- ：塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。
- ×：塗膜にフクレや剥離のあるもの。

## (5) 樹脂組成物の水溶性

実施例1及び2の樹脂組成物100部に1%炭酸ナトリウム水溶液100部を加え攪拌したところ、均一に溶解した。又、実施例3及び4の樹脂組成物100部に水100部を加え攪拌したところ、均一に溶解した。一方、比較例の樹脂組成物100部に1%炭酸ナトリウム水溶液又は水をそれぞれ100部加え攪拌したところ、溶解せず分離した。

○：(アルカリ)水に溶解。

×：(アルカリ)水に溶解せず。

表1

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
ウレタンオリゴマー(A-1)	70				
ウレタンオリゴマー(A-2)		70			
ウレタンオリゴマー(A'-1)			175		
ウレタンオリゴマー(A'-2)				218	
KAYARAD UX-6101 *1)					70
KAYARAD PEG400DA *2)	20		30	15	20
KAYARAD R-167 *3)	10				10
KAYARAD TMPTA *4)		15		10	
アクリロイルモルホリン			15		5
ダロキュア1173 *5)	1	1	1	1	1
(1) 硬化性	○	○	○	○	○
(2) 密着性	○	○	○	○	○
(3) 鉛筆硬度	H	H	HB	HB	H
(4) 耐水性	○	○	○	○	○
(5) 水溶性	○	○	○	○	×

注)

- \* 1 ; ウレタンアクリレート（日本化薬（株）製）
- \* 2 ; ポリエチレングリコールジアクリレート（日本化薬（株）製）
- \* 3 ; 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート  
(日本化薬（株）製)
- \* 4 ; トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬（株）製）
- \* 5 ; 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニループロパン-1-オン  
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製)

実施例 1～4 及び比較例 1 の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、水希釈可能であり、硬化物性に優れていた。

#### 実施例 5～20、比較例 2～5

表 2 に示す配合割合で各成分を混合し、三本ロールミルを用いて混練して主剤（配合成分 ((XA-1) ~ (XA-5)、及び (XX-1)、(XX-2)) を調製した。一方、表 3 に示す割合で熱硬化成分 (F) (エポキシ樹脂) を硬化剤として用いた（配合成分 (H-1) ~ (H-4)）。使用に際しては、上記主剤と硬化剤を表 4 に示す組合せて混合してソルダーレジスト組成物を調製した。

表 2 配合成分

主剤	XA-1	XA-2	XA-3	XA-4	XA-5	XX-1	XX-2
A - 1	30	20	15				
A - 3				125			
B - 1	108	123	131		75	154	
D - 1					105.3		105.3
KAYARAD DPHA *6)	16	16	16	16		16	
KAYARAD DPCA-60 *7)					20		60
I 9 0 7 *8)	10	10	10	10		10	
D E T X - S *9)	1.2	1.2	1.2	1.2		1.2	
ジエチルアミノベンゾフェノン					0.1		0.1
ベンゾフェノン					5.0		5.0
ビクトリアピュアフル-					0.2		0.2
微粉シリカ	10	10	10	10		10	
メラミンモノマー	1.2	1.2	1.2	1.2		1.2	
ヘキサメチシメラミン					10		10
K S - 6 6 *10)	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	
M E K					45		45

注)

\* 6 : ジペンタエリスリトールベンタ及びヘキサクリレート混物)

\* 7 : ジペンタエリスリトールの ε-カプロラクトン付加物のポリアクリレート

\* 8 : イルガキュアー 9 0 7、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン]、チバ・ガイギー社製

\* 9 : ジエチルチオキサントン、日本化薬株式会社製

\* 10 : シリコーン系消泡剤 (信越化学工業社製)

表 3 配合成分（重量部）

	H - 1	H - 2	H - 3	H - 4
<u>エピコート 1 0 0 1</u> * 1	6 6	3 0		
<u>Y R - 5 2 8</u> * 2		2 0		
<u>Y X - 4 0 0 0</u> * 3			3 0	
<u>D E N - 4 3 8</u> * 4				3 0

注)

\* 1 ; エピコート 1 0 0 1 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールAエポキシ樹脂（カルビトールアセテート含有、固形分濃度 7 5 %）

\* 2 ; Y R - 5 2 8 : 東都化成（株）製、ゴム変性エポキシ樹脂

\* 3 ; Y X - 4 0 0 0 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂

\* 4 ; D E N - 4 3 8 : ダウケミカル社製、フェノールノボラックエポキシ樹脂

評価方法：得られた各レジスト組成物の評価は、次のようにして行った。即ち、表 4 に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板（イミドフィルムに銅箔を積層したもの）に塗布し、80°Cで20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて 500 mJ/cm<sup>2</sup> の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は 1 wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 水溶液で現像を行い、さらに 150°Cで 50 分熱硬化して試験基板を作製した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表 4 に示す。なお、評価方法及び評価基準は、次の通りである。

(1) 現像性：80°Cで 60 分間塗膜の乾燥を行い、30°Cの 1% 炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

(2) はんだ耐熱性：試験基板にロジン系フラックスを塗布して260°Cの溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態で判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

(3) 可撓性：試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(4) 耐熱劣化性：試験基板を125°Cで5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(5) 無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判断した。

○・・・異常無し。

△・・・若干剥離あり。

×・・・剥離なし。

無電解金メッキ方法：試験基板を30°Cの酸性脱脂液((株)日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20VOL/%水溶液)に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3

分間浸漬して水洗した。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30°Cの触媒液((株)メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V o 1%水溶液)に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85°Cのニッケルメッキ液の20V o 1%水溶液、pH 4.6)に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95°Cの金メッキ液((株)メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V o 1%とシアン化金カリウム3V o 1%の水溶液、pH 6)に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60°Cの温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

表4-1

## 実施例

	5	6	7	8
(X) 成分	XA-1	XA-1	XA-1	XA-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

表 4 - 2

実施例

	9	10	11	12
(X) 成分	X A - 2	X A - 2	X A - 2	X A - 2
(H) 成分	H - 1	H - 2	H - 3	H - 4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

表 4 - 3

実施例

	13	14	15	16
(X) 成分	X A - 3	X A - 3	X A - 3	X A - 3
(H) 成分	H - 1	H - 2	H - 3	H - 4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

表 4 - 4

## 実施例

	1 7	1 8	1 9	2 0
(X) 成分	X A - 4	X A - 4	X A - 4	X A - 4
(H) 成分	H - 1	H - 2	H - 3	H - 4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

表 4 - 5

## 比較例

	2	3	4	5
(X) 成分	X X - 1	X X - 1	X X - 1	X X - 1
(H) 成分	H - 1	H - 2	H - 3	H - 4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	△	△	×	×
耐熱劣化性	△	△	×	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

実施例 5 ~ 2 0 及び比較例 2 ~ 5 の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は良好なアルカリ現像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与えた。

## 実施例 2 1 および比較例 6

(X A - 5 ) および (X X - 2 ) を 2 5  $\mu\text{m}$  の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥し溶剤を除去した。感光層の乾燥後の厚さ

は、 $50\mu\text{m}$ であった。次いで、感光層の上に、ポリエチレンフィルムを保護フィルムとして貼り合わせ、感光性積層体を得た。

別に、 $35\mu\text{m}$ 厚銅箔をポリイミド基材に積層したFPC用基板（ニッカン工業（株）製、商品名、F30VC125RC11）の銅表面を砥粒ブラシで研磨、水洗し、乾燥した。この基板（ $23^\circ\text{C}$ ）に、真空ラミネーターを用いて、前記感光性フィルムを積層した。

次いで、得られた試料にストーファーの21段ステップタブレットと、 $150\mu\text{m}/150\mu\text{m}$ のライン／スペースになった直線状のラインのネガフィルムを使用して、 $200\text{mJ/cm}^2$ で露光した後、常温で30分間放置した。次いで、 $1\%$ 炭酸ナトリウム水溶液を用いて、 $30^\circ\text{C}$ で100秒間スプレー現像した。ここで残存ステップタブレット段数を測定し、結果を表5に示した。次いで、 $150^\circ\text{C}$ で45分間の加熱処理を行い、更に、 $3\text{J/cm}^2$ の紫外線照射を行いカバーレイを得た。

この試料を、可撓性評価のため、 $180^\circ\text{C}$ 折り曲げを行い、カバーレイにクラック等の異常の有無を観察し、次いで、ロジン系クラックMH-820V（タムラ化研（株）製、商品名）を用いて、 $260^\circ\text{C}$ で10秒間はんだ付け処理し、はんだ耐熱性として、ふくれ等の異常の有無を観察し、さらに、ここで可撓性評価のため $180^\circ\text{C}$ の折り曲げを行い、カバーレイにクラック等の異常の有無を観察した。以上の評価結果を表5に示した。

表5

残存ステップ段数	はんだ耐熱性		折り曲げ性（ $180^\circ\text{C}$ ）	
	（ $260^\circ\text{C}$ 、10秒）		はんだ付け前	はんだ付け後
実施例 21 9	良好		良好	良好
比較例 6 8	良好	クラック発生	クラック発生	

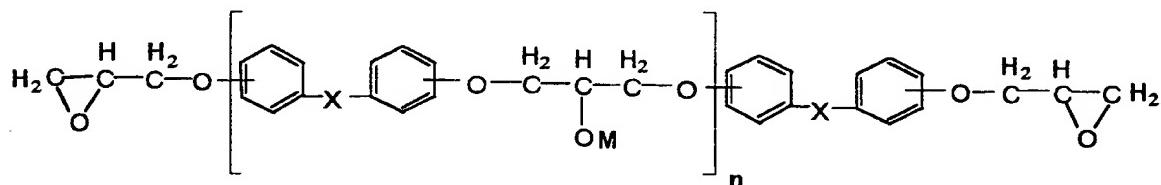
実施例 2 1 及び比較例 6 の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合には、はんだ耐熱性、折り曲げ性（可撓性）とともに良好なカバーレイを得られることを示した。

### 産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、水希釈可能であり、硬化物性（硬化性、密着性、鉛筆硬度、耐水性）に優れてる。また、硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。さらに、本発明の感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、作業性が良好で可撓性及びはんだ耐熱性に優れ、F P C用エッチングレジストやカバーレイ用の感光性フィルムに好適である。

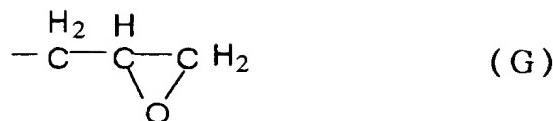
## 請求の範囲

1. ポリオール化合物 (a) と分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b-1) とポリイソシアネート化合物 (c) とエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物 (d) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (A) またはその塩。
2. 請求の範囲 1 に記載の、分子中に少なくとも 2 個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) の酸価が 200 ~ 1500 mg KOH/g である請求の範囲 1 に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩。
3. 重量平均分子量が、1,000 ~ 100,000 である請求の範囲 1 又は 2 に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩。
4. 酸価が 1 ~ 200 mg KOH/g である請求の範囲 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー (A) またはその塩。
5. 請求の範囲 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー (A) 及び 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (e) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) と多塩基酸無水物 (b-2) との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (B) 及びを含有する樹脂組成物。
6. 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (e) が式 (1)



(1)

(式 (1) 中、Xは-CH<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式 (G) を示し、



但し、nが1の場合Mは式(G)を示し、nが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式(G)を示し残りは水素原子を示す)  
である請求の範囲5に記載の樹脂組成物。

7. 請求の範囲1ないし4のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー(A)及び熱可塑性重合体(D)を含有する樹脂組成物。
8. 希釀剤(C)を含有する請求の範囲5又は6に記載の樹脂組成物。
9. 希釀剤(C)が反応性希釀剤(C-1)である請求の範囲7又は8に記載の樹脂組成物。
10. 光重合開始剤(E)を含有する請求の範囲5ないし9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
11. 請求の範囲1ないし4のいずれか一項に記載のウレタンオリゴマー(A)、熱可塑性重合体(D)及び光重合開始剤(E)を含有する樹脂組成物。
12. 熱可塑性重合体(D)がカルボキシル基を有する重合体である請求の範囲11に記載の樹脂組成物
13. 热硬化成分(F)を含有する請求の範囲1ないし10のいずれか一項に記載の樹脂組成物
14. プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求の範囲5ないし13のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
15. 支持体フィルム上に請求の範囲10ないし14のいずれか一項に記載の樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム。
16. プリント配線板用の請求の範囲15に記載の感光性フィルム。
17. 請求の範囲5ないし16のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。
18. 請求の範囲17に記載の硬化物の層を有する物品。
19. プリント配線板である請求の範囲18に記載の物品。

20. (1) ウレタンオリゴマー (A) またはその塩、(2) 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (B) 及び熱可塑性重合体 (D) の少なくともいずれか一方及び (3) 光重合開始剤 (E) を含む樹脂組成物、及び熱硬化成分 (F) を含有する硬化剤組成物をセットにした二液型樹脂組成物セット。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01567

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/67, 59/14, C08F290/06, 299/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/67, 59/14, C08F290/06, 299/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-165318, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 7-196764, A (SAKATA INX CORP.) 01 August, 1995 (01.08.95) Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 6-206956, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 5-310871, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 June, 2000 (12.06.00)

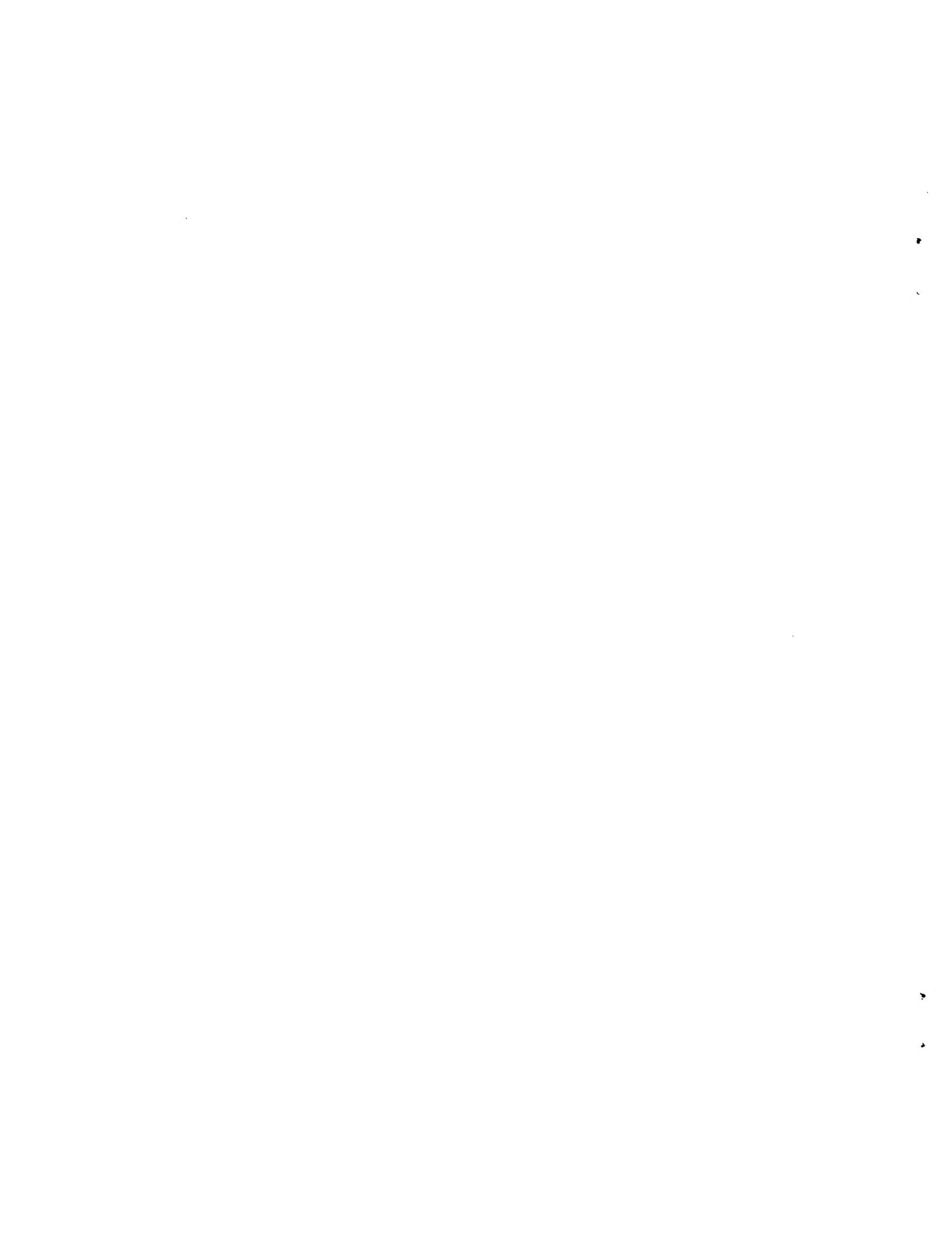
Date of mailing of the international search report  
20 June, 2000 (20.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01567

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08G18/67, 59/14, C08F290/06, 299/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08G18/67, 59/14, C08F290/06, 299/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-165318, A (日本合成ゴム株式会社) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 7-196764, A (サカタインクス株式会社) 1. 8月. 1995 (01. 08. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 6-206956, A (日本化薬株式会社) 26. 7月. 1994 (26. 07. 94)	1-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

12. 06. 00

## 国際調査報告の発送日

20.06.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐藤 健史

印 4J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01567

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	特許請求の範囲 (ファミリーなし)  J P, 5-310871, A (日本化薬株式会社) 22. 11月. 1993 (22. 11. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20